

COATING AGENT HAVING LOW REFRACTIVE INDEX AND REFLECTION PREVENTIVE FILM

Publication number: JP2002317152 (A)

Publication date: 2002-10-31

Inventor(s): OHATA KOICHI; YOSHIHARA TOSHIKI +

Applicant(s): TOPPAN PRINTING CO LTD +

Classification:

- international: C09D183/02; C09D183/06; C09D183/08; C09D5/00; H04N5/72; C09D183/02; C09D183/06; C09D183/08; C09D5/00; H04N5/72; (IPC1-7): C09D183/02; C09D183/06; C09D183/08; C09D5/00; H04N5/72

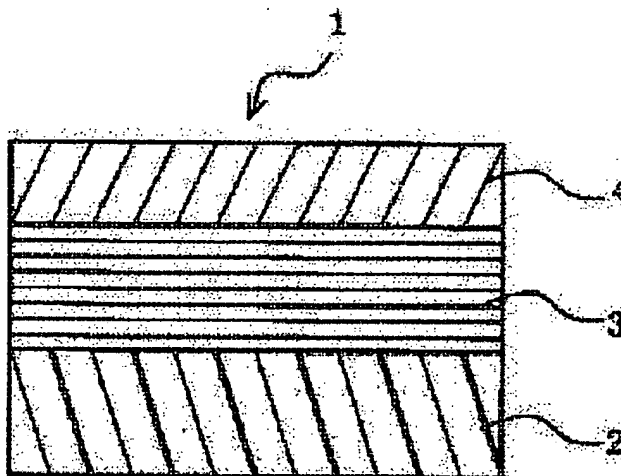
- European:

Application number: JP20010231141 20010731

Priority number(s): JP20010231141 20010731; JP20010039558 20010216

Abstract of JP 2002317152 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating agent having a low refractive index, and a reflection preventive film which has abrasion resistance and contains a layer having a low refractive index for preventing the film from being stained by a fingerprint for example. **SOLUTION:** The coating agent having a low refractive index and the reflection preventive film containing a layer having a low refractive index comprises hollow silica particles having an average particle size of 0.5-200 nm and a refractive index of 1.44-1.34 which is added in a copolymer comprising Si(OR)_4 and $\text{R}'^m \text{Si(OR)}_{4-m}$ or a copolymer matrix further comprising $\text{R}''^n \text{Si(OR)}_{4-n}$ (wherein R is an alkyl group; R' is a fluorine-containing substituent group; R'' is a substituent group having a vinyl group or at least one functional group of an amino group, an epoxy group, a chloro group, a methacryloxy group, an acryloxy group and an isocyanato group; and m and n are each a substitution number), wherein the copolymer is a composition of any of an organic silicon compound or its copolymer.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-317152

(P2002-317152A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 9 D 183/02

C 0 9 D 183/02

4 J 0 3 8

5/00

5/00

Z 5 C 0 5 8

183/06

183/06

183/08

183/08

H 0 4 N 5/72

H 0 4 N 5/72

A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-231141(P2001-231141)

(22)出願日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(31)優先権主張番号 特願2001-39558(P2001-39558)

(32)優先日 平成13年2月16日(2001.2.16)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 大畑 浩一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL032 DL052 DL082

DL102 HA446 NA19 PB08

PB09 PC08

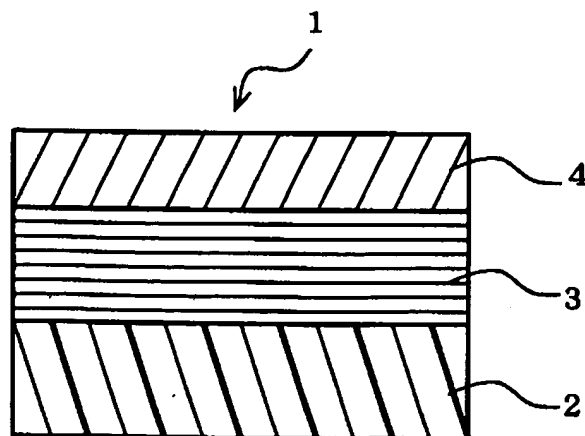
5C058 BA30 DA01

(54)【発明の名称】 低屈折率コーティング剤および反射防止フィルム

(57)【要約】

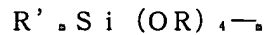
【課題】本発明は、低屈折率コーティング剤、および耐擦過性を有し、また指紋などの汚れの付着を防止した低屈折率層を有する反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】有機珪素化合物、又はその重合体のいずれかからなる組成物である $\text{Si}(\text{OR})_m$ と R' ・ $\text{Si}(\text{OR})_n$ からなる共重合体、または、さらに R'' ・ $\text{Si}(\text{OR})_n$ を含んでなる共重合体マトリックス[但し、 R はアルキル基、 R' はフッ素含有置換基、 R'' はビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有する置換基、 m 、 n は置換数である]中に、平均粒径0.5~200 nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤及び低屈折率層を有する反射防止フィルムである。



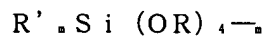
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bとの共重合体からなるマトリックス中 *

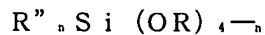


(但し、R' はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)

【請求項2】一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bと、さらに一般式(3)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Cとの共重合体からなるマトリックス中 *



(但し、R' はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)



(但し、R'' はビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有する置換基、Rはアルキル基であり、nは置換数である)

【請求項3】前記組成物Aと組成物Bの混合モル比が、モル%で表したとき50:50~99:1であることを特徴とする請求項1記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項4】前記組成物A、組成物B、組成物Cの混合モル比が、モル%で表したとき50~95:20~1:30~1であることを特徴とする請求項2記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項5】前記中空シリカ微粒子の添加量が、5~95wt%であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項6】前記コーティング剤の屈折率が、1.40~1.34の範囲であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項7】透明基材上に、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤を塗布し、低屈折率層を設けたことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項8】前記透明基材と低屈折率層との間にハードコート層を設けたことを特徴とする請求項7記載の反射防止フィルム。

【請求項9】前記ハードコート層が、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性モノマーを主成分とする重合体からなることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項10】前記ハードコート層の低屈折率層を設ける面を表面処理したことを特徴とする請求項8または9記載の反射防止フィルム。

* に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



(但し、Rはアルキル基である)



※珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Cの共重合体からなるマトリックス中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



(但し、Rはアルキル基である)



★ 星、mは置換数である)



【請求項11】前記表面処理が、アルカリ処理であることを特徴とする請求項10記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低屈折率コーティング剤、およびこの低屈折率コーティング剤を透明基材上に設けたディスプレイ(液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プロジェクションディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等)の表示画面表面に適用される反射防止フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】多くのディスプレイは、室内外を問わず外光などが入射するような環境下で使用される。この外光などの入射光は、ディスプレイ表面等において正反射され、反射像が表示光と混合し表示品質を低下させ、表示画像を見にくくしている。特に、最近のオフィスのOA化に伴い、コンピューターを使用する頻度が増し、ディスプレイと相対していることが長時間化した。これにより反射像等による表示品質の低下は、目の疲労など健康障害等を引き起こす要因とも考えられている。更には、近年ではアウトドアライフの普及に伴い、各種ディスプレイを室外で使用する機会が益々増える傾向にあり、表示品質をより向上して表示画像を明確に認識できるような要求が出てきている。これらの要求を満たす為の例として、透明プラスチックフィルム基材の表面に透明な微粒子を含むコーティング層を形成し、凹凸状の表面により外光を乱反射させることが知られている。

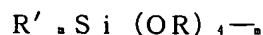
【0003】これとは別に、透明プラスチックフィルム基材の表面に、金属酸化物などから成る高屈折率層と低屈折率層を積層した、あるいは無機化合物や有機フッ素化合物などの低屈折率層を単層で形成した可視光の広範囲にわたり反射防止効果を有する反射防止フィルムをディスプレイ表面に貼り合わせる等して利用することが知

られている。

【0004】上記の金属化合物などから成る高屈折率層と低屈折率層を積層した、あるいは無機化合物や有機フッ素化合物などの低屈折率層を単層で形成した反射防止層は、一般的に、PVD (Physical Vapor Deposition)法(真空蒸着法、反応性蒸着法、イオンビームアシスト法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等)、CVD (Chemical Vapor Deposition)法等のドライコーティング法により形成される。このようなドライコーティング法は、基材の大きさが限定され、又、連続生産には適さなく、生産コストが高いという欠点がある。

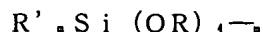
【0005】そこで、大面積化、および連続生産ができ、低コスト化が可能なウェットコーティング法(ディップコーティング法、スピニングコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤドクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバーコートコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスクーティング法、キャストコーティング法、スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等)による反射防止フィルムの生産が注目されている。ウェットコーティング法による低屈折率層を得る手段としては、①屈折率の低いフッ素元素を含有する材料を用いる手法と、②層中に空孔を設け、空気の混入により屈折率を低くする手法とに大別される。

【0006】上記の手法により、低屈折率層を構成する具体的な材料としては、フッ素含有有機材料、低屈折率の微粒子等が挙げられ、これらの材料を単独に、あるいは組み合わせることが提案されている。例えば、特開平2-19801号公報には、フッ素含有有機材料を用いることが提案されている。特開平6-230201号公報には、フッ素含有有機材料と低屈折率微粒子を用いることが提案されている。特開平7-331115号公報*

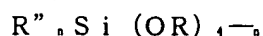


(但し、R' はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)

【0010】請求項2に係る発明は、一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bと、さらに一般式*



(但し、R' はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であ★



(但し、R'' はビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有

*には、フッ素含有有機材料とアルコキシシランを用いることが提案されている。特開平8-211202号公報には、アルコキシシランと低屈折率微粒子を用いることが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この反射防止フィルムの最外層に使用する低屈折率層は、屈折率が低いことはもちろん、擦過などによる傷が付きにくいことが必要である。また、人が使用するにあたって、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、また、付着しても容易に拭き取れるようにしなければならない。しかし、従来技術においての低屈折率層は、屈折率、機械強度、防汚性の特性を全て満足することが出来ない。これらの特性を全て満たしていなければ、実用上、低屈折率層の単層を有する反射防止フィルムに使用することは出来ない。

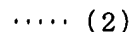
【0008】本発明は、以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、屈折率が非常に低く、擦過などによる低屈折率層の表面に傷が付きにくく、低屈折率層の剥離がなく、また、低屈折率層の表面に、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取れるようにする低屈折率層の単層を有する反射防止フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1に係る発明は、一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bとの共重合体からなるマトリックス中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



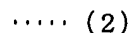
(但し、Rはアルキル基である)



※(3)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Cの共重合体からなるマトリックス中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



(但し、Rはアルキル基である)



★り、mは置換数である)



する置換基、Rはアルキル基であり、nは置換数である)

【0011】請求項3に係る発明は、請求項1記載の低

屈折率コーティング剤において、前記組成物Aと組成物Bの混合モル比が、モル%で表したとき50:50~99:1であることを特徴とする。

【0012】請求項4に係る発明は、請求項2記載の低屈折率コーティング剤において、前記組成物A、組成物B、組成物Cの混合モル比が、モル%で表したとき50~95:20~1:30~1であることを特徴とする。

【0013】請求項5に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤において、前記中空シリカ微粒子の添加量が、5~95

wt%であることを特徴とする。

【0014】請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤において、前記コーティング剤の屈折率が、1.40~1.34の範囲であることを特徴とする。

【0015】請求項7に係る発明は、透明基材上に、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤を塗布し、低屈折率層を設けたことを特徴とする反射防止フィルムである。

【0016】請求項8に係る発明は、請求項7記載の反射防止フィルムにおいて、前記透明基材と低屈折率層との間にハードコート層を設けたことを特徴とする。

【0017】請求項9に係る発明は、請求項8記載の反射防止フィルムにおいて、前記ハードコート層が、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性モノマーを主成分とする重合体からなることを特徴とする。

【0018】請求項10に係る発明は、請求項8または9記載の反射防止フィルムにおいて、前記ハードコート層の低屈折率層を設ける面を表面処理したことを特徴とする。

【0019】請求項11に係る発明は、請求項10記載の反射防止フィルムにおいて、前記表面処理が、アルカリ処理であることを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の反射防止フィルムの一実施形態を示す断面図である。図に示すように、透明プラスチックフィルム基材2上の少なくとも片面に、ハードコート層3、低屈折率層4を形成した場合の反射防止フィルム1である。また、図2は、図1に示した本発明の反射防止フィルムの低屈折率層4からなるマトリックス5中に中空シリカ微粒子6が添加されている構成を示した低屈折率層の拡大断面図である。

【0021】透明プラスチックフィルム基材2としては、種々の有機高分子からなる基材をあげることができる。通常、光学部材として使用される基材は、透明性、屈折率、分散などの光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性の点から、ポリオレフィン系(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル系(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレ

ート等)、ポリアミド系(ナイロンー6、ナイロンー66等)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、アクリル、セルロース系(トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、セロファン等)等、あるいはこれらの有機高分子の共重合体などからなっている。

【0022】これらの透明プラスチックフィルム基材を構成する有機高分子に、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、酸化防止剤、難燃剤等を含有させたものも使用することができる。また、この透明プラスチックフィルム基材としては、単層、あるいは複数の有機高分子を積層したものでも良い。また、その厚みは、特に限定されるものではないが、70~200 μ mが好ましい。

【0023】ハードコート層3は、透明プラスチック基材表面の硬度を向上させ、鉛筆等の荷重のかかる引っ掻きによる傷を防止し、また、透明プラスチックフィルム基材の屈曲による反射防止層のクラック発生を抑制することができる。反射防止フィルムの機械的強度が改善できる。ハードコート層は1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有する多官能性モノマーを主成分とする重合体からなる。多官能性モノマーとしては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールビス β -(メタ)アクリロイルオキシプロピネート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアネートジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシメチル[2,2,1]ヘプタン、ポリ1,2-ブタジエンジ(メタ)アクリレート、1,2-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルヘキサン、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、10-デカンジオール(メタ)アクリレート、3,8-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5,2,10]デカン、水素添加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、1,4-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)ア

クリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、エポキシ変成ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。多官能モノマーは、一種類のみを使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。また、必要であれば単官能モノマーと併用して共重合させることもできる。ハードコート層は透明プラスチックフィルム基材と屈折率が同等もしくは近似していることがより好ましい。また、前記ハードコート層中に平均粒径0.01~3μmの無機あるいは有機物微粒子を混合分散させ、表面形状を凹凸させることで一般的にアンチグレアと呼ばれる光拡散性処理を施すことができる。これらの微粒子は透明であれば特に限定されるものではないが、低屈折率材料が好ましく、酸化珪素、フッ化マグネシウムが安定性、耐熱性等で好ましい。膜厚は3μm以上あれば十分な強度となるが、透明性、塗工精度、取り扱いから5~7μmの範囲が好ましい。

【0024】ハードコート層上に本発明の低屈折率コーティング剤を塗工する前に、表面処理を行うことが必要である。表面処理を行うことにより、ハードコート層と低屈折率層との密着性を向上させることができる。ハードコート層の表面処理としては、高周波放電プラズマ法、電子ビーム法、イオンビーム法、蒸着法、スパッタリング法、アルカリ処理法、酸処理法、コロナ処理法、大気圧グロー放電プラズマ法等を挙げることができる。特に、アルカリ処理が有効である。アルカリ処理法に使用するアルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液、それらに更にアルコール等の各種有機溶媒を加えたアルカリ水溶液等を挙げることができる。アルカリ処理の条件は、例えば、水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、0.1~10Nの濃度の水溶液として使用することが望ましく、更には、1~2Nの濃度が望ましい。また、アルカリ水溶液の温度は、0~100℃、好ましくは、20~80℃である。アルカリ処理の時間は、0.01~10時間、好ましくは、0.1~1時間である。

【0025】前記低屈折率層を形成するコーティング剤で用いられる一般式(1) $\text{Si}(\text{OR})_4$ (但し、Rはアルキル基である)で表される有機珪素化合物としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が例示でき、それらを単独に、あるいは2種類以上併せて用いてもよい。

【0026】前記低屈折率層を形成するコーティング剤で用いられる一般式(2) $\text{R}'_m\text{Si}(\text{OR})_4$ (但し、R'はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)で表される有機珪素化合物としては、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{15}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{18}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{19}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{20}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等が例示でき、それらを単独に、あるいは2種類以上併せて用いてもよい。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{15}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{18}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{19}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{20}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等が例示でき、それらを単独に、あるいは2種類以上併せて用いてもよい。

【0027】前記低屈折率層を形成するコーティング剤で用いられる一般式(3) $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR})_4$ (但し、Rⁿはビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有する置換基、Rはアルキル基であり、nは置換数である)で表される有機珪素化合物としては、ビニル基含有珪素化合物[ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等]、アミノ基含有珪素化合物[N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等]、エポキシ基含有珪素化合物[3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等]、クロル基含有珪素化合物[3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン等]、メタクリロキシ基含有珪素化合物[3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等]、アクリロキシ基含有珪素化合物[3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等]、イソシアナート基含有珪素化合物[3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等]等が例示でき、それらを単独に、あるいは2種類以上併せて用いてもよい。

【0028】上記一般式(1)と、一般式(2)で表される有機珪素化合物、若しくはその重合体を用いて共重合体を作製する方法、又は一般式(1)と一般式(2)に、さらに一般式(3)で表される有機珪素化合物、若しくはその重合体を用いて共重合体を作製する方法は、特に限定されるものではないが、加水分解によって作製するにあたっての触媒としては、公知の、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸、ギ酸、リン酸、蓚酸、アンモニ

ア、アルミニウムアセトナート、ジブチルスズラウレート、オクチル酸スズ化合物、メタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフロロ酢酸等が例示でき、それらを単独に、或いは2種類以上併せて用いてもよい。

【0029】上記の有機珪素化合物から成るマトリックス中に、中空シリカ微粒子を添加することにより、低屈折率化が可能となる。中空シリカ微粒子は内部に空気を含有しているために、それ自身の屈折率は、通常のシリカ（屈折率 $=1.46$ ）と比較して著しく低い（屈折率 $=1.44\sim1.34$ ）中空シリカ微粒子は、多孔性シリカ微粒子を有機珪素化合物等で表面を被覆し、その細孔入口を閉塞して作製される。また、この中空シリカ微粒子をマトリックス中に添加した場合、このシリカ微粒子は中空であるために、マトリックスがシリカ微粒子内部に浸漬することが無く、屈折率の上昇を防ぐことが出来る。中空シリカ微粒子の平均粒径は、 $0.5\sim200\text{ nm}$ の範囲内であれば良い。この平均粒径が 200 nm よりも大きくなると、低屈折率層の表面においてレイリー散乱によって光が散乱され、白っぽく見え、その透明性が低下する。また、この平均粒径が 0.5 nm 未満であると、中空シリカ微粒子が凝集しやすくなってしま

う。

【0030】前記コーティング溶液は、通常、揮発性溶媒に希釈して塗布される。希釈溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、組成物の安定性、ハードコート層に対する濡れ性、揮発性などを考慮して、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。また、溶媒は1種類のみならず2種類以上の混合物として用い

ることも可能である。

【0031】前記低屈折率コーティング剤は、ウェットコーティング法（ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤードクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバースコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスコーティング法、キャストコーティング法、

スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等）により表面処理を行ったハードコート層上に塗工される。塗工後、加熱乾燥により塗膜中の溶媒を揮発させ、その後、加熱、加湿、紫外線照射、電子線照射等を行い塗膜を硬化させる。本発明の低屈折率コーティング剤を用いて形成された低屈折率層の屈折率は、前記透明プラスチックフィルム基材、ハードコート層のいずれの屈折率よりも低い値であり、また、この低屈折率層の厚さ（ d ）は、低屈折率層の屈折率を n とすると、 $nd=\lambda/4$ であることが好ましい。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0033】〈実施例1〉

（ハードコート層の形成）透明プラスチックフィルム基材としてTACフィルム（厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。また、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびペンタエリスリトールテトラアクリレートを用いてハードコート層用の塗布液を調整した。このハードコート層用塗布液をマイクログラビア法を用いてTACフィルム上に膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ で塗布し、 120 W のメタルハライドランプを 20 cm の距離から 10 sec. 照射することにより、ハードコート層を形成した。

（表面処理）上記のハードコート層を形成したTACフィルムを、 50°C に加熱した 1.5 N-NaOH 水溶液に2分間浸漬しアルカリ処理を行い、水洗後、その後、 $0.5\text{ wt}\%-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に室温で30秒間浸漬し中和させ、水洗、乾燥を行った。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を $95\text{ mol}\%$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を $5\text{ mol}\%$ で混合したマトリックスに対して、平均粒径 60 nm 、屈折率 1.36 の中空シリカ微粒子を $50\text{ wt}\%$ 添加し、 1.0 N-HCl を触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。上記表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いてコーティング溶液を膜厚 100 nm で塗布し、 120°C で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0034】〈実施例2〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ （A）と、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （B）の混合モル%を $20:80$ 、 $80:20$ 、 $95:5$ とした3種類のマトリックスに対して、平均粒径 60 nm 、屈折率 1.36 の中空シリカ微粒子を $50\text{ wt}\%$ 添加し、 1.0 N-HCl を触媒に用いた3種類の低屈折率コーティング剤を作製した。上記で作製したアルカリ処理を

行ったハードコート層付きTACフィルム基材上にマイクログラビア法を用いて膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて3種類の低屈折率コーティング剤を各々膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0035】〈実施例3〉ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

(低屈折率層の作製) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を95mol%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%で混合したマトリックスに対して、平均粒径60nm、屈折率1.36の中空シリカ微粒子の添加量を5、10、50、75wt%とした4種類を、1.0N-HClを触媒に用いた4種類の低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて4種類の低屈折率コーティング剤を各々膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0036】〈実施例4〉ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

(低屈折率層の作製) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を90mol%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%、 $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%で混合したマトリックスに対して、平均粒径60nm、屈折率1.36の中空シリカ微粒子を30wt%添加し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。上記表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いてコーティング溶液を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0037】〈比較例1〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

(低屈折率層の作製) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を95mol%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%で混合し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて低屈折率コーティング剤を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0038】〈比較例2〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

(低屈折率層の作製) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を100mol%としたマトリックスに対して、平均粒径60nm、

屈折率1.36の中空シリカ微粒子を50wt%添加し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて低屈折率コーティング剤を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0039】〈比較例3〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

(低屈折率層の作製) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を100mol%としたマトリックスに対して、平均粒径60nm、屈折率1.36の中空シリカ微粒子を10wt%添加し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて低屈折率コーティング剤を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0040】上記の実施例、比較例において、各種物性評価方法と結果(表1~3)を以下に示す。

(a) 光学特性

(a)-1 反射率測定: フィルム面をサンドペーパーでこすり、艶消しの黒色塗料を塗布した後、波長550nmの光の入射角5°での片面の反射率を測定した。

【0041】(b) 防汚性

(b)-1 接触角測定: 接触角計[CA-X型: 協和界面科学(株)製]を用いて、乾燥状態(20℃-65%RH)で直径1.8μlの液滴を針先に作り、これを基材(固体)の表面に接触させて液滴を作った。接触角とは、固体と液体が接する点における液体表面に対する接線と固体表面がなす角で、液体を含む方の角度で定義した。液体には、蒸留水を使用した。

(b)-2 油性ペンの拭き取り性: 基材表面に付着した油性ペンをセルローズ製不織布[ベンコットM-3: 旭化成(株)製]で拭き取り、その取れ易さを目視判定を行った。判定基準を以下に示す。

○: 油性ペンを完全に拭き取ることが出来る。

△: 油性ペンの拭き取り跡が残る。

×: 油性ペンを拭き取ることが出来ない。

(b)-3 指紋の拭き取り性: 基材表面に付着した指紋をセルローズ製不織布[ベンコットM-3: 旭化成(株)製]で拭き取り、その取れ易さを目視判定を行った。判定基準を以下に示す。

○: 指紋を完全に拭き取ることが出来る。

△: 指紋の拭き取り跡が残る。

×: 指紋の拭き取り跡が拡がり、拭き取ることが出来ない。

【0042】(c) 機械強度

(c)-1 耐擦傷性: 基材表面をスチールウール[ボ

10

20

30

40

50

ンスター#0000:日本スチールウール(株)製]により250g/cm²で20回擦り、傷の有無を目視判定を行った(スチールウール試験)。判定基準を以下に示す。

○:傷を確認することが出来ない。

△:数本傷を確認できる。

×:傷が多数確認できる。

(c)-2 密着性:基材表面を1mm角100点カット後、粘着セロハンテープ〔ニチバン(株)製工業用2*

*4mm巾セロテープ(登録商標)による剥離の有無を目視判定を行った(クロスカットテープピール試験)。

【0043】〈各種物性評価結果〉表1に実施例1,3および比較例1,2の評価結果を、表2に実施例2の評価結果を、また表3に実施例3の評価結果をそれぞれ示す。

【0044】

【表1】

実施例	光学特性	防汚性			機械強度	
	反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスカットテープ試験)
実施例1	0.83	109.8	○	○	○	0/100
実施例4	1.35	109.8	○	○	○	0/100
比較例1	1.78	108.8	○	○	○	0/100
比較例2	1.00	34.6	×	×	○	0/100
比較例3	2.19	78.5	×	×	○	0/100

【0045】

※20※【表2】

実施例2	A	B	光学特性	防汚性			機械強度	
			反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスカットテープ試験)
	20	80	0.32	108.9	○	○	×	48/100
	80	20	0.65	109.8	○	○	△	10/100
	95	5	0.83	109.8	○	○	○	0/100

【0046】

★ ★【表3】

実施例3	中空シリカ 微粒子 添加量 (wt%)	光学特性	防汚性			機械強度	
		反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスカットテープ試験)
	5	1.54	109.2	○	○	○	0/100
	10	1.41	109.8	○	○	○	0/100
	50	0.83	109.9	○	○	○	0/100
	75	0.71	110.3	○	○	△	10/100

【0047】

【発明の効果】本発明は、透明プラスチックフィルム基材上の少なくとも片面に、多官能性モノマーを主成分とする重合体からなるハードコート層を設け、その表面をアルカリ処理などの前処理を行い、その後、ハードコート層上に有機珪素化合物組成物中に、中空シリカ微粒子を含む低屈折率コーティング剤からなる低屈折率層を形成していることから、屈折率が非常に低く、擦過などによる低屈折率層の表面に傷が付きにくく、低屈折率層の剥離がなく、また、低屈折率層の表面に、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取れるようにする低屈折率層の単層を有

する反射防止フィルムが得られる。

【図面の簡単な説明】

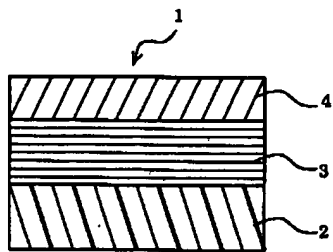
【図1】本発明の反射防止フィルムの一例を示す断面図である。

【図2】本発明の低屈折率層の断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・反射防止フィルム
- 2・・・透明プラスチックフィルム基材
- 3・・・ハードコート層
- 4・・・低屈折率層
- 5・・・マトリックス
- 6・・・中空シリカ微粒子

【図 1】



【図 2】

